

## ⑪ 特許公報 (B2)

平3-39014

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 01 G 23/00識別記号  
C庁内整理番号  
7158-4G

⑭ 公告 平成3年(1991)6月12日

発明の数 1 (全6頁)

## ⑮ 発明の名称 チタン酸バリウム微粒子の製造方法

⑯ 特願 昭57-147226

⑯ 公開 昭59-39726

⑯ 出願 昭57(1982)8月25日

⑯ 昭59(1984)3月5日

⑰ 発明者 上平 晓 神奈川県横浜市保土ヶ谷区藤塚町174番地 ソニー株式会社中央研究所内

⑰ 発明者 山ノ井 博 神奈川県横浜市保土ヶ谷区藤塚町174番地 ソニー株式会社中央研究所内

⑰ 発明者 田村 英雅 神奈川県横浜市保土ヶ谷区藤塚町174番地 ソニー株式会社中央研究所内

⑰ 出願人 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号

⑰ 代理人 弁理士 松隈 秀盛

審査官 酒井 正己

⑯ 参考文献 特公 昭50-39439 (JP, B2) 特公 昭54-18679 (JP, B2)

1

2

## ⑮ 特許請求の範囲

1 チタン化合物の加水分解生成物と水溶性バリウム塩とを強アルカリ水溶液中で反応させてチタン酸バリウム微粒子を生成するチタン酸バリウム微粒子の製造方法。

## 発明の詳細な説明

この発明はチタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>) 微粒子の製造方法に関する。

近来、超微粒子のBaTiO<sub>3</sub>の製造が種々の角度から要望されるようになってきている。そして、その1つは多層セラミックに関するものである。コンデンサにおいても、他の電子部品と同様に小型化、軽量化が望まれている。コンデンサ固有の点では大容量化も望まれている。このため、多層セラミックコンデンサが注目を集めている。この多層セラミックコンデンサでは強誘電体としてBaTiO<sub>3</sub>が用いられ、厚みを薄く、均一にするため、その超微粒子化が要望されるのである。しかも、この多層セラミックコンデンサでは、焼結性や温度特性の関係で鉛を混入するようにしており、もし焼結温度が高いと鉛が一部蒸発して均一の特性のものを得られない。BaTiO<sub>3</sub>が超微粒子

であればあるほど焼結温度を低く抑えられるので、この点でもBaTiO<sub>3</sub>の超微粒子化が望まれる。

また、電歪材料や圧電材料としても超微粒子のBaTiO<sub>3</sub>が望まれる。これも特性を向上させるためである。さらに、透明セラミック材料としても超微粒子のBaTiO<sub>3</sub>が望まれる。上述したとおり、粒子サイズが小さく均一であれば焼結温度が低下すると期待されるからである。

ところで、従前では固相反応でBaTiO<sub>3</sub>を製造していた。すなわち、炭酸バリウム (BaCO<sub>3</sub>) と酸化チタンとの粉末を混合し、1000~1200°Cで固相反応させ、その後機械的に粉碎して微細化していた。このため、粒子サイズもかなり大きく、また不均一であった。

また、最近、金属アルコキシドを使用して微粒子BaTiO<sub>3</sub>の合成が試みられている。しかし、この方法では製造コストが高く、実用化が阻まれていた。この方法による粒子サイズは500Åである。

なお、上述2つの方法によるBaTiO<sub>3</sub>の結晶系は正方晶 ( $a_0=3.994\text{Å}$ ,  $c_0=4.038\text{Å}$ ) であった。この発明はこのような事情を考慮してなされた

ものであり、粒子サイズが小さく、かつ均一な  $\text{BaTiO}_3$  を安価に製造することを目的としている。

この発明では、このような目的を達成するためには、Ti化合物の加水分解生成物と水溶性Ba塩とを強アルカリ水溶液中で反応させて  $\text{BaTiO}_3$  微粒子を生成するようにしている。

以下、この発明を詳細に説明する。この発明では、まずTi化合物を用意する。Ti化合物としては、たとえば  $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  を用いよう。そして、このTi化合物を加水分解する。たとえば、上述の  $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  の水溶液を中性として  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  を得る。 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  を用いた場合には、硫酸根を除去するため、水洗を行つて  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  濾別する。

つぎに、水溶性Ba塩を用意し、これを上述の加水分解生成物と強アルカリ水溶液中で反応させる。上述の加水分解反応で硫酸根の除去等濾別を行う必要がないときには、この強アルカリ水溶液中の反応を上述の加水分解反応と同時に行うことができる。

水溶性Ba塩としては  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  を用いよう。アルカリとしては  $\text{LiOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$  を用いよう。

強アルカリ水溶液のpHは13.0以上、好ましくは13.5以上とする。BaとTiのモル比 (Ba/Ti) は0.5以上、好ましくは0.7~5とする。反応温度は15°C以上、沸点までを可とし、好ましくは40°C以上とする。反応時間は反応が進行するのに十分な時間である。

以上の反応のちには、必要に応じて濾別、水洗、乾燥を行う。

この発明の  $\text{BaTiO}_3$  微粒子の製造方法によれば、粒子サイズが200~300Åと小さく、かつ均一な  $\text{BaTiO}_3$  微粒子を得ることができた。従前の固相反応による合成では、機械的粉碎により微細化を行うので、このような粒子サイズは望めなかつた。この発明による  $\text{BaTiO}_3$  微粒子を多層セラミックコンデンサに用いたときには、焼結温度を低下させることができるので鉛を均一に含有させることができ、特性のバラツキをなくすことができる。そして材料の比誘電率を常温で大とすることができるので、コンデンサ自体の大容量化を図る

ことができる。また、電歪材料、圧電材料および透明セラミック材料としても最適である。

また、この発明では無機物を材料としているため極めて製造コストを低く抑えることができる。

5 また、上述のとおり固相反応による合成に対して粉碎工程が不要となるので、不純物の混入がない。

なお、この発明では立方晶系 ( $a_0 = 4.033 \text{ \AA}$ ) の  $\text{BaTiO}_3$  が得られた。

10 以下、実施例を示してこの発明を詳細に説明する。

#### 実施例 1

50gの  $\text{TiCl}_4$  を氷水中50ml中に攪拌しながら加えて水溶液をつくり、これにTiと等モル量の  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  水溶液を加え、さらにKOHを加えてpH 13.5にした。こののち、攪拌しながら反応温度100°Cのものとで、4時間反応を継続させた。この反応による生成物に濾別、水洗を施こし、70°Cで一日乾燥させた。これにX線回折を行つた結果、

20 第1図に示す回折パターンを得た。このパターンをASTMカードと比較して立方晶系  $\text{BaTiO}_3$  であることが認められた。なお、X線回折は粉末法で、銅ターゲット、ニッケルフィルタ、タイムコンスタント1とした。また、第2図、第3図にそ

25 れぞれ暗視野照明による顕微鏡写真および通常の照明による顕微鏡写真を示すように、この例の  $\text{BaTiO}_3$  微粒子の粒子サイズは200~300Åで均一なものであつた。

#### 実施例 2

30 50gの  $\text{TiCl}_4$  を100gの水中に攪拌しながら加えて水溶液をつくり、これに  $\text{NH}_4\text{OH}$  を加えて加水分解させ、ほぼ中性とした。こののちTiとほぼ等モル量 (0.95) の  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  を加え、KOHでpH14にした。これを90°Cで3時間反応させた。こ

35 ののち濾別、水洗を行い、100°Cで1日乾燥させた。これに上述と同様のX線回折を行つた結果、第1図と同様の回折パターンを得た。また顕微鏡の観察結果も第2図および第3図と同様であつた。

40 また、本例の  $\text{BaTiO}_3$  微粒子については示差熱分析および熱重量分析を行つた。これらの結果はそれぞれ第4図および第5図に示すとおりであり、これらから  $\text{BaTiO}_3$  微粒子が不純物を含まないことがわかる。なお、第4図でイに示す落ち込

みは吸着水の脱けに起因するものと思われる。

#### 実施例 3

50 g の  $TiCl_4$  を 200 g の水中に攪拌しながら加えて水溶液をつくり、これに  $NaOH$  を加えてほぼ中性にした。こののち、 $BaO$  を加え、さらに  $NaOH$  で pH 13.7 にした。これを 95°C で 2 時間反応させた。こののち濾別、水洗を行い、100°C で 1 日乾燥させた。これに上述と同様の X 線回折を行った結果、第 1 図と同様の回折パターンを得た。また顕微鏡の観察結果も第 2 図および第 3 図と同様であつた。

#### 実施例 4

50 g の  $TiCl_4$  を水中に攪拌しながら加えて水溶液をつくり、これに  $KOH$  を加えてほぼ中性にし、これに  $Ti$  の 2 倍のモル量の  $Ba$  を加え、さらに  $KOH$  を加えて pH 13.3 にした。この状態で 95°C で 2 時間反応させた。こののち、デカンテーションにより上澄を捨て、また水を加えた。これを繰り返して洗滌をし、こののち  $NH_4Cl$  水を加え、さらに濾過、水洗をし、100°C で 1 日乾燥させた。これに上述と同様の X 線回折を行った結果、第 1 図と同様の回折パターンを得た。また顕微鏡の観察も第 2 図および第 3 図と同様であつた。

#### 実施例 5

この例では  $BaTiO_3$  の生成量の pH 依存を調べた。 $TiCl_4$  の加水分解生成物に、その  $Ti$  と等モル量の  $Ba$  溶液（懸濁液）を加え、こののち  $KOH$  を加えた。これを 100°C で 4 時間反応させたときの  $BaTiO_3$  の生成量を求めた。そして、 $KOH$  を加減して pH を変え、その都度  $BaTiO_3$  の生成量を求めた。これを第 6 図に示す。この図から pH は 13.0 以上、好ましくは 13.5 以上であることがわかる。なお、 $BaTiO_3$  の生成量は立方晶系ペロブスカイトの X 線回折ピーク (110) の面積から求めた。X 線回折はほぼ上述と同様である。すなわち、銅ターゲット、コバルトフィルタ、35 kV、25 mA、タイムコンスタント 1 とした。

#### 実施例 6

この例では  $BaTiO_3$  の生成量のモル比依存を調べた。 $TiCl_4$  の加水分解生成物に所定量の  $Ba(OH)_2$  を加え、こののち  $KOH$  により pH 14.0 にした。そして、100°C で 4 時間反応させ、こののち

$BaTiO_3$  の生成量を求めた。そして、 $Ba(OH)_2$  の量を変化させていき、モル比 ( $Ba/Ti$ ) 依存を求めた。これを第 7 図に示す。この図から、モル比 ( $Ba/Ti$ ) は 0.5 以上、好ましくは 0.7 ～ 5 であることがわかる。なお、 $BaTiO_3$  の生成量は実施例 5 と同様にして求めた。

#### 実施例 7

この例では  $BaTiO_3$  の生成量の反応温度依存を調べた。 $TiCl_4$  の加水分解生成物に、その  $Ti$  と等モル量の  $Ba$  溶液を加え、こののち  $KOH$  で pH 13.5 とし 3 時間反応させた。そして、15°C ～ 沸点にわたる反応温度ごとに  $BaTiO_3$  の生成量を求めた。これを第 8 図に示す。この図から、反応温度は 15°C ～ 沸点、好ましくは 40°C 以上であることがわかる。なお、 $BaTiO_3$  の生成量は実施例 5 と同様にして求めた。

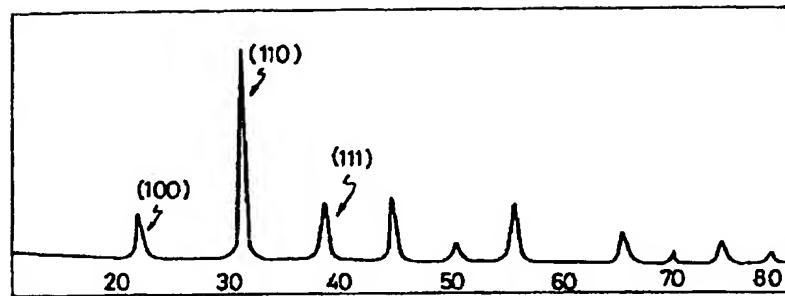
#### 実施例 8

この例では  $BaTiO_3$  の生成量の反応時間依存性を調べた。 $TiCl_4$  の加水分解生成物に、その  $Ti$  と等モル量の  $Ba$  溶液を加え、こののち  $KOH$  で pH 13.5 とし 50°C、70°C、90°C で反応させた。そして各反応時間ごとの  $BaTiO_3$  の生成量を求めた。これを第 9 図に示す。この図から反応が進行するのに十分な時間を求めることができる。この例でも  $BaTiO_3$  の生成量は実施例 5 と同様にして求めた。

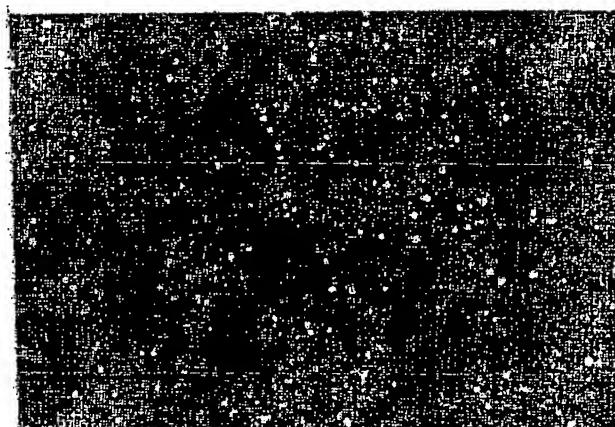
#### 図面の簡単な説明

第 1 図はこの発明による  $BaTiO_3$  微粒子の X 線回折パターンを示す図、第 2 図はこの発明による  $BaTiO_3$  微粒子の暗視野像を示す顕微鏡写真、第 3 図はこの発明による  $BaTiO_3$  微粒子の明視野像を示す顕微鏡写真、第 4 図はこの発明による  $BaTiO_3$  微粒子の示差熱分析結果を示すグラフ、第 5 図はこの発明の熱重量分析結果を示すグラフ、第 6 図はこの発明の  $BaTiO_3$  微粒子合成の pH 依存を示すグラフ、第 7 図はこの発明の  $BaTiO_3$  微粒子合成の ( $Ba/Ti$ ) モル比依存を示すグラフ、第 8 図はこの発明の  $BaTiO_3$  微粒子合成の反応温度依存を示すグラフ、第 9 図はこの発明の  $BaTiO_3$  微粒子合成の反応時間依存を示すグラフである。

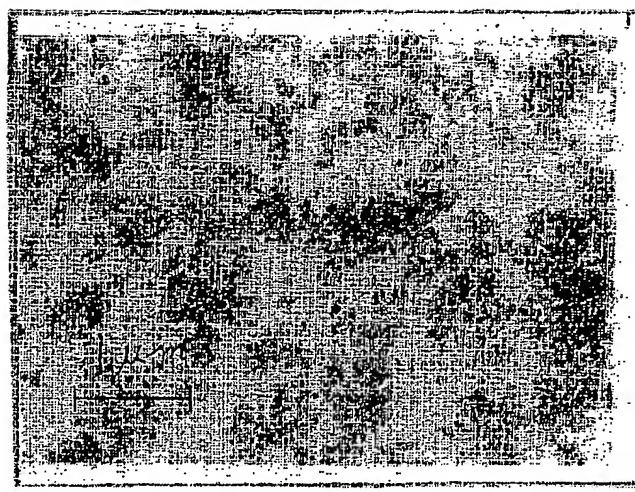
第1図



第2図



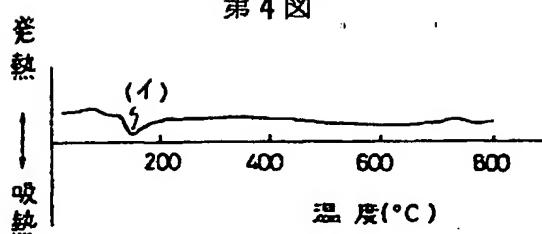
第3図



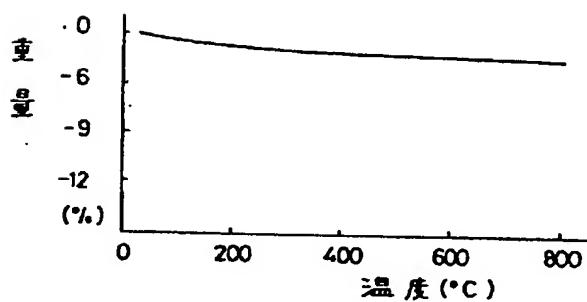
BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

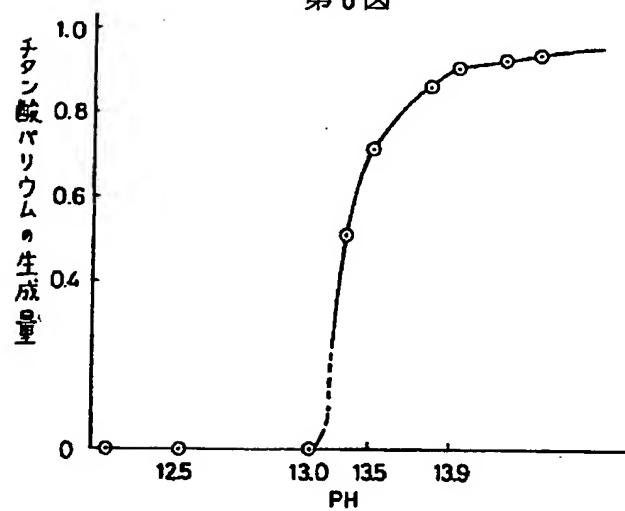
第4図



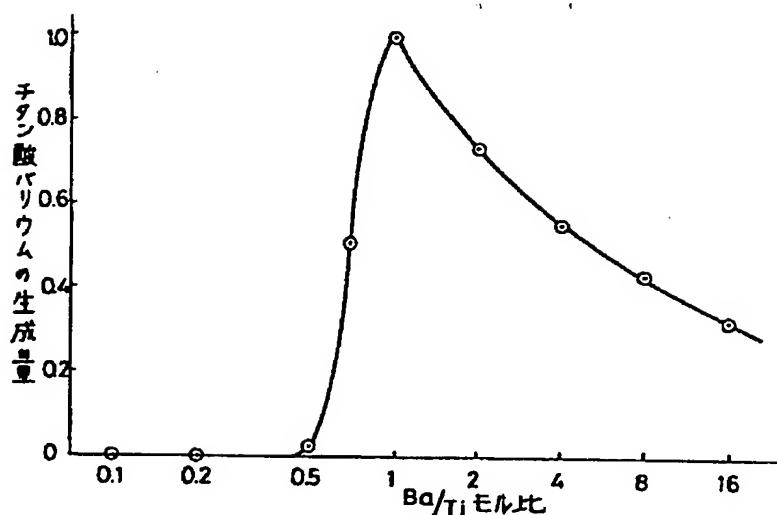
第5図



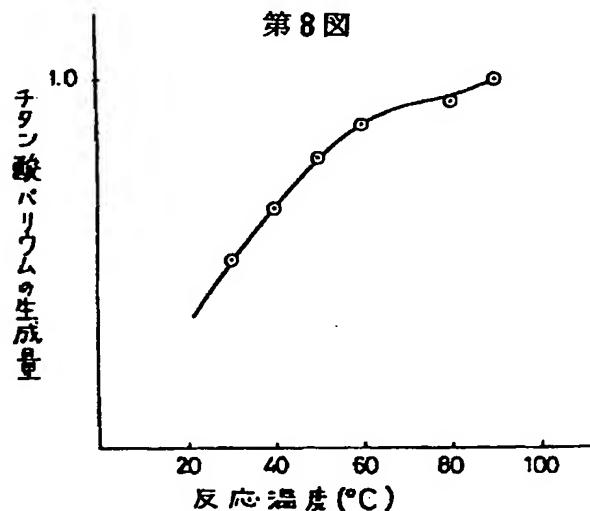
第6図



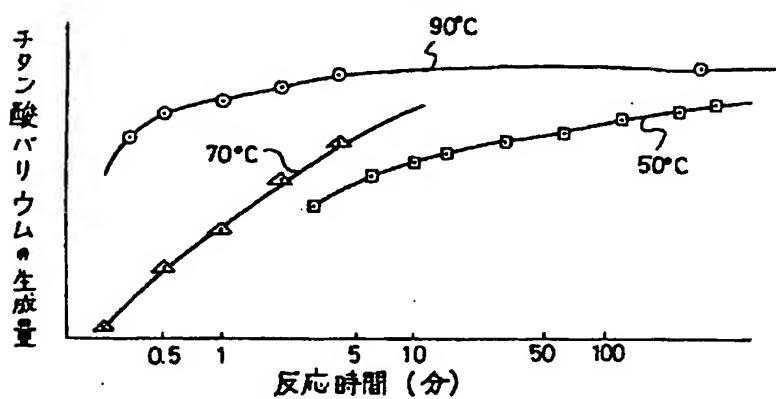
第7図



第8図



第9図



【公報種別】特許法第64条の規定による補正の掲載  
【部門区分】第3部門第1区分  
【発行日】平成6年(1994)12月7日

【公告番号】特公平3-39014  
【公告日】平成3年(1991)6月12日  
【年通号数】特許公報3-976  
【出願番号】特願昭57-147226  
【特許番号】1841875  
【国際特許分類第5版】

C01G 23/00 C 9041-4G

- 1 「特許請求の範囲」の項を「1 チタン化合物の加水分解生成物と水溶性バリウム塩とを水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムを主体とするpHが13以上の強アルカリ水溶液中で反応させてチタン酸バリウム微粒子を生成するチタン酸バリウム微粒子の製造方法。」と補正する。
- 2 第3欄5~7行「Ti化合物の……生成するようになっている。」を「まず、Ti化合物の加水分解生成物と水

溶性Ba塩とを水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムを主体とするpHが13以上の強アルカリ水溶液中で反応させてBaTiO<sub>3</sub>微粒子を生成するようしている。このようにすることにより、上述の強アルカリ水溶液のpHは主として溶液中の水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムで決まるので、反応の進行即ちBaTiO<sub>3</sub>の生成に伴う強アルカリ水溶液のpHの変化は殆ど生じない。」と補正する。